

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07F 9/30		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/28327 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juni 1999 (10.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07350 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. November 1998 (17.11.98) (30) Prioritätsdaten: 197 52 735.3 28. November 1997 (28.11.97) DE 198 51 729.7 10. November 1998 (10.11.98) DE (71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder: WEFERLING, Norbert; Schaesbergstrasse 13, D-50354 Hürth (DE). SCHMITZ, Hans-Peter; Am Römerkanal 12A, D-50321 Brühl (DE). KOLBE, Günter; Poststrasse 33, D-50169 Kerpen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SALTS OF DIALKYLPHOSPHINIC ACIDS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SALZEN DER DIALKYLPHOSPHINSÄUREN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing salts of dialkylphosphinic acids, characterised in that a) alkylphosphonous acid and/or hypophosphorous acid and/or their alkali salts are reacted with olefins in the presence of a radical starter to form dialkylphosphinic acids and/or their alkali salts and b) the dialkylphosphinic acids and/or their alkaline salts obtained according to a) are reacted with metal compounds of Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na and/or K to form dialkylphosphinic acid salts of the metals. The invention also relates to the use of the dialkylphosphinic acid salts of metals obtained according to the inventive method for producing flameproofing agents.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der Dialkylphosphinsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass man (a) Alkylphosphonige und/oder Hypophosphorige Säure und/oder deren Alkalisalze mit Olefinen in Gegenwart eines Radikalstarters zu Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Alkalisalzen umsetzt und (b) die nach (a) erhaltenen Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Alkalisalze mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, und/oder K zu den Dialkylphosphinsäuresalzen der Metalle umsetzt. Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Dialkylphosphinsäuresalze der Metalle zur Herstellung von Flammenschutzmitteln.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Salzen der Dialkylphosphinsäuren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der Dialkylphosphinsäuren sowie die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Salze der Dialkylphosphinsäuren.

Aluminiumsalze von organischen Phosphorsäuren sind als Flammenschutzmittel bekannt. Sie können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

Die EP-A-0 299 922 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumsalzen von Phosphor- und Phosphonsäureestern durch Umsetzung von Aluminium mit Phosphorsäure, Phosphonsäure oder eines Esters davon.

Bei dem in der EP-A-0 245 207 beschriebenen Verfahren werden Aluminiumverbindungen mit Alkylphosphonsäurediestern zum entsprechenden Aluminiumsalz umgesetzt.

Nach der EP-A-0 327 496 führt die Umsetzung von Aluminiumhydroxid mit Alkylphosphonsäurediestern in Abwesenheit von Wasser bei ca. 180 °C ebenfalls zu Aluminiumsalzen der Phosphonsäurehalbester.

Die EP-A-0 699 708 beschreibt flammgeschützte Polyesterformmassen, wobei die Polyester durch den Zusatz von Calcium- oder Aluminiumsalzen von Phosphin- oder Diphosphinsäuren flammfest ausgerüstet werden. Die vorgenannten Salze werden durch Umsetzung des entsprechenden Dialkylphosphinsäuren mit Calcium- oder Aluminiumhydroxid erhalten.

Die DE 24 47 727 beschreibt schwerentflammbare Polyamidformmassen, die ein Salz einer Phosphinsäure oder einer Diphosphinsäure enthalten.

Die vorgenannten Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, daß die geeigneten organischen Phosphorverbindungen zunächst auf umständliche Art und Weise hergestellt werden müssen. Dies trifft insbesondere für die Dialkylphosphinsäuren zu, deren Aluminiumsalze in der Anwendung als Flammenschutzmittel die besten Resultate liefern, und für die ebenfalls einige Synthesewege beschrieben sind.

So beschreibt die DE 21 00 779 A1 ein Verfahren zur Herstellung von von Dialkylphosphinsäurealkylestern durch Addition von Olefinen mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen an Alkylphosphonigsäureester.

Auch hier fehlt es bisher an einer wirtschaftlichen Synthesemöglichkeit, die zu homogenen Produkten in hoher Ausbeute führt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der Dialkylphosphinsäuren zur Verfügung zu stellen, bei dem sich auf besonders einfache und wirtschaftliche Art und Weise sowohl die Dialkylphosphinsäuren bzw. ihre Alkalisalze als auch die gewünschten Endprodukte, nämlich Dialkylphosphinsäuresalze von bestimmten Metallen, herstellen lassen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) Alkylphosphonige und/oder Hypophosphorige Säure und/oder deren Alkalisalze mit Olefinen in Gegenwart eines Radikalstarters zu Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Alkalisalzen umsetzt und
- b) die nach a) erhaltenen Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Alkalisalze mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na und/oder K zu den Dialkylphosphinsäuresalzen der Metalle umsetzt.

Bevorzugt werden als Radikalstarter Azo-Verbindungen eingesetzt.

Bevorzugt handelt es sich bei den Azo-Verbindungen um kationische und/oder nicht-kationische Azo-Verbindungen.

Bevorzugt werden als kationische Azo-Verbindungen 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid oder 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid eingesetzt.

Bevorzugt werden als nicht-kationische Azo-Verbindungen Azobis(isobutyronitril), 4,4'-Azobis(4-cyano-pentansäure) oder 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) eingesetzt.

Bevorzugt werden als Radikalstarter peroxidische anorganische und/oder peroxidische organische Radikalstarter eingesetzt.

Bevorzugt werden als peroxidische anorganische Radikalstarter Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxodisulfat und/oder Kaliumperoxodisulfat eingesetzt.

Bevorzugt werden als peroxidische organische Radikalstarter Dibenzoylperoxid, Di-tert.-butylperoxid und/oder Peressigsäure eingesetzt.

Eine breite Auswahl geeigneter Radikalstarter findet sich beispielsweise in Houben-Weyl, Ergänzungsband 20, im Kapitel „Polymerisation durch radikalische Initiierung“ auf den Seiten 15-74.

Bevorzugt handelt es sich bei den Metallverbindungen um Metalloxide, -hydroxide, -oxidhydroxide, -sulfate, -acetate, -nitrate, -chloride und/oder -alkoxide.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Metallverbindungen um Aluminiumhydroxid oder um Aluminiumsulfate.

Bevorzugt setzt man

- a) Alkalisalze der Hypophosphorigen Säure mit Olefinen in Gegenwart eines kationischen Radikalstarters zu den Alkalisalzen von Dialkylphosphinsäuren und

- b) die nach a) erhaltenen Alkalisalze der Dialkylphosphinsäuren mit Aluminiumverbindungen zu den Dialkylphosphinsäuresalzen des Aluminiums um.

Anstelle der Alkalisalze der Hypophosphorigen Säure läßt sich problemlos ebenso eine wäßrige Lösung der freien Säure einsetzen.

Bevorzugt wird das nach Schritt a) erhaltene Produktgemisch ohne weitere Reinigung mit den Metallverbindungen umgesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird das nach Schritt a) erhaltene Produktgemisch aufgearbeitet und danach nur die nach Schritt a) erhaltenen Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Alkalisalze mit den Metallverbindungen umgesetzt.

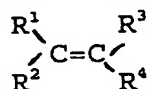
Bevorzugt werden als Olefine lineare oder verzweigte α -Olefine eingesetzt.

Bevorzugt werden als Olefine solche mit innenständiger Doppelbindung, cyclische oder offenkettige Diene und/oder Polyene mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

Bevorzugt werden als Olefine Ethylen, n-, i-Propylen, n-, i-Buten, n-, i-Penten, n-, i-Hexen, n-, i-Octen, 1-Decen, 1,5-Cyclooctadien, 1,3-Cyclopentadien, Dicyclopentadien und/oder 2,4,4-Trimethylpenten-Isomerengemisch eingesetzt.

Bevorzugt tragen die Olefine eine funktionelle Gruppe.

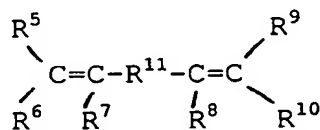
Als Olefine sind Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R^1 - R^4 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen, für Phenyl, Benzyl oder alkylsubstituierte Aromaten stehen, geeignet.

Geeignet sind ebenfalls Cycloolefine der Formel $\text{C}(\text{CH}_2)_n$, insbesondere Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten und Cyclodecen.

Eingesetzt werden können auch offenkettige Diene der Formel



in der $\text{R}^5 - \text{R}^{10}$ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder eine C_1 bis C_6 - Alkylgruppe stehen und R^{11} für $(\text{CH}_2)_n$ mit $n=0$ bis 6 steht. Bevorzugt sind hierbei Butadien, Isopren und 1,5-Hexadien.

Als Cyclodiene sind 1,3-Cyclopentadien, Dicyclopentadien und 1,5-Cyclooctadien sowie Norbornadien bevorzugt.

Bevorzugt handelt es sich bei der Alkylphosphonigen Säure und/oder deren Alkalisalze um Methylphosphonige Säure oder Ethylphosphonige Säure und/oder deren Alkalisalze.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung im Schritt a) bei einer Temperatur von 40 bis 130 °C.

Besonders bevorzugt erfolgt die Umsetzung im Schritt a) bei einer Temperatur von 70 bis 110 °C.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung im Schritt b) bei einer Temperatur von 20 bis 150 °C.

Besonders bevorzugt die Umsetzung im Schritt b) bei einer Temperatur von 80 bis 120 °C.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung im Schritt a) und im Schritt b) in essigsaurem Medium.

Im Schritt b) ist auch die Umsetzung im wäßrigem Medium bevorzugt.

Dabei erfolgt die Umsetzung im Schritt b) nach Einstellung eines für das jeweilige System Dialkylphosphinsäure/Metallverbindung optimalen pH-Bereichs für die Salzfällung.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung umfaßt insbesondere auch ein Verfahren, bei dem man Natriumhypophosphit mit Ethylen in Gegenwart eines kationischen oder nicht-

kationischen Radikalstarters oder in Gegenwart eines peroxidischen Radikalstarters zum Natriumsalz der Diethylphosphinsäure als Hauptprodukt umgesetzt.

Dieses Produkt wird anschließend erfindungsgemäß mit Aluminiumhydroxid oder einem Aluminiumsulfat zum Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure umgesetzt.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dialkylphosphinsäuresalze der Metalle zur Herstellung von Flammenschutzmitteln.

Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Dialkylphosphinsäuresalze der Metalle zur Herstellung von Flammenschutzmitteln für thermoplastische Polymere wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polystyrol oder Polyamid und für Duroplaste.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dialkylphosphinsäuresalze der Metalle als Additive in polymeren Formmassen.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

a) Herstellung von Methyl-ethyl-phosphinsäure

1000 g (12,5 Mol) Methylphosphonige Säure wurden zusammen mit 50 g (0,18 Mol, 1,5 Mol%) 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in einem Autoklav vorgelegt und unter Rühren zunächst auf 60°C aufgeheizt. Danach wurde Ethylen in den Reaktor bis zur Sättigung bei einem Druck von 20 bar eingeleitet. Nach 17 h Reaktionszeit bei max. 81 °C wurde der Reaktor entspannt und abgekühlt. Die Ausbeute betrug 1,35 kg.

³¹P-NMR-Analyse: Methyl-ethyl-phosphinsäure: 92,4 Mol%
Methyl-butyl-phosphinsäure: 6,2 Mol%
Methylphosphonige Säure: 0,9 Mol%
unbekannte Komponenten: 0,5 Mol%

b) Herstellung der Aluminiumsalze

1100 g der nach a) erhaltenen Mischung aus überwiegend Methyl-ethyl-phosphinsäure und Methyl-butyl-phosphinsäure wurden in 2800 ml Essigsäure gelöst und 270 g (3,4 Mol) Aluminiumhydroxid zugegeben. Es wurde 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann abgekühlt, abgesaugt und im Vakuum-Trockenschrank bei 135 °C getrocknet. Man erhielt insgesamt 1172 g Produkt, entsprechend einer Ausbeute von 97 %. Der Gehalt an Aluminiumsalz der Methyl-ethyl-phosphinsäure betrug 93,2 Mol% und an Aluminiumsalz der Methyl-butyl-phosphinsäure 6,1 Mol%.

Beispiel 2

a) Herstellung von Diethylphosphinsäure (als Na-Salz)

2,2 kg (20,7 Mol) Natriumhypophosphit-1-hydrat wurden in 8 kg (7,62 l) Essigsäure gelöst und in einem 16-L-Doppelmantel-Druckreaktor aus Stahl-Emaille vorgelegt. Nach Aufheizen der Reaktionsmischung auf 85 °C wurde über ein auf 5 bar eingestelltes Reduzierventil Ethylen bis zur Sättigung in den Reaktor eingeleitet. Die Reaktion wurde unter ständigem Rühren durch Zudosieren einer Lösung von 56 g (1 Mol%) 2,2'-Azobis (2-amidinopropan)dihydrochlorid in 250 ml Wasser gestartet und über die Radikalstarter-Dosier-Geschwindigkeit so gesteuert, daß die Reaktionstemperatur im Reaktor bei einer Manteltemperatur von 80 °C unter ständiger Zufuhr von Ethylen bei einem mittleren Druck von etwa 5 bar nicht über 95 °C stieg. Die Dosierzeit betrug insgesamt 3 Stunden. Danach ließ man noch 3 h bei 85 °C nachreagieren. Der Reaktor wurde entspannt, auf Raumtemperatur abgekühlt und der Inhalt analysiert.

³¹ P-NMR-Analyse:	Diethylphosphinsäure-Na-Salz:	87,0 Mol%
	Ethylbutylphosphinsäure-Na-Salz	11,9 Mol%
	Monoethylphosphinsäure-Na-Salz:	0,9 Mol%
	Hypophosphorige Säure-Na-Salz:	0,1 Mol%
	unbekannte Komponenten:	0,1 Mol%

Die Gesamt-Auswaage betrug 11,7 kg. Dies entspricht einer Ethylen-Aufnahme von 1,2 kg (100 % der Theorie).

b) Herstellung des Aluminiumsalzes der Diethylphosphinsäure

800 g der nach a) erhaltenen Mischung aus hauptsächlich Diethylphosphinsäure-Na-Salz wurden in 2500 ml Essigsäure gelöst und anschließend 38 g (0,48 Mol) Aluminium-

hydroxid zugegeben. Dann wurde für etwa 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wurde zuerst mit 1 Liter Eisessig, dann mit 1 Liter dest. Wasser und zuletzt mit 500 ml Aceton gewaschen, und dann bei 130 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 183 g (92 % der Theorie).

Beispiel 3

a) Herstellung von Diethylphosphinsäure (Na-Salz)

2,12 kg (20 Mol) Natriumhypophosphit-Monohydrat wurden in 7 kg Essigsäure gelöst und in einem 16-L-Doppelmantel Druckreaktor aus Stahl-Emaille vorgelegt. Nach Aufheizen der Reaktionsmischung auf 100°C wurde über ein auf 5 bar eingestelltes Reduzierventil Ethylen bis zur Sättigung in den Reaktor eingeleitet. Über einen Zeitraum von 6 h wurde unter ständigem Rühren bei einem Ethylen Druck von 5 bar und einer Temperatur von 100-105°C eine Lösung von 32,8 g (1 Mol%) Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in 500 g Essigsäure gleichmäßig zudosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 h, Entspannung des Reaktors und Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Inhalt analysiert:

³¹ P-NMR:	Diethylphosphinsäure-Na-Salz:	91,3 Mol%
	Butylethylphosphinsäure-Na-Salz:	7,7 Mol%
	Ethylphosphonige Säure-Na-Salz:	0,7 Mol%
	Unbekannte Komponenten:	0,3 Mol%

Die Ethylenaufnahme betrug 1160 g (100 % der Theorie)

b) Herstellung des Aluminiumsalzes der Diethylphosphinsäure

Die nach a) erhaltene Lösung wurde mit 520 g (6,67 Mol) Aluminiumhydroxid versetzt, 4 h auf 80°C erwärmt und weitere 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff abfiltriert, nacheinander 2 mal mit je 2 L Essigsäure und 2 L Wasser gewaschen und bei 130°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2210 g (85 % der Theorie).

Beispiel 4

a) Herstellung von Diethylphosphinsäure

Ein Gemisch von 2,64 kg (20 Mol) einer 50%igen wäßrigen Lösung von Hypophosphoriger Säure und 7 kg Essigsäure wurde in einem 16-L-Doppelmantel

Druckreaktor aus Stahl-Emaille vorgelegt. Nach Aufheizen der Reaktionsmischung auf 100°C wurde über ein auf 5 bar eingestelltes Reduzierventil Ethylen bis zur Sättigung in den Reaktor eingeleitet. Über einen Zeitraum von 6 h wurde unter ständigem Rühren bei einem Ethylendruck von 5 bar und einer Temperatur von 100-105°C eine Lösung von 56 g (1 Mol%) 4,4'-Azobis(4-cyano-pentansäure) in 500 g Essigsäure gleichmäßig zudosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 h, Entspannung des Reaktors und Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Inhalt analysiert:

³¹ P-NMR:	Diethylphosphinsäure:	90,6 Mol%
	Butylethylphosphinsäure:	8,4 Mol%
	Ethylphosphonige Säure:	0,8 Mol%
	Unbekannte Komponenten:	0,2 Mol%

Die Ethylenaufnahme betrug 1160 g (100 % der Theorie)

b) Herstellung des Aluminiumsalzes der Diethylphosphinsäure

Die nach a) erhaltene Lösung wurde am Rotationsverdampfer weitstgehend vom Lösungsmittel Essigsäure befreit und anschließend mit 10 L Wasser versetzt. Innerhalb von einer Stunde wurden 4500 g (3,5 Mol) einer 46%-igen wäßrigen Lösung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ zugefügt. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff abfiltriert, nacheinander 2 mal mit je 2 L Essigsäure und 2 L Wasser gewaschen und bei 130°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2520 g (82 % der Theorie).

Beispiel 5

a) Herstellung von Dioctylphosphinsäure (Na-Salz)

In einem 2-L-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler und Dosiervorrichtung wurde in eine Mischung von 42,4 g (0,4 Mol) Natriumhypophosphit-Monohydrat, 134,4 g (1,2 Mol) 1-Octen und 1 kg Essigsäure unter ständigem intensivem Rühren bei 95°C über einen Zeitraum von 16 h eine Lösung von 1,5 g (2 Mol%) 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 50 g Essigsäure gleichmäßig zudosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 h und Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Inhalt analysiert:

³¹ P-NMR:	Diethylphosphinsäure:	94,1 Mol%
	Hexadecyloctylphosphinsäure:	4,2 Mol%
	Octylphosphonige Säure:	1,1 Mol%
	Unbekannte Komponenten:	0,6 Mol%

b) Herstellung des Aluminiumsalzes der Diethylphosphinsäure

Die nach a) erhaltene Lösung wurde mit 10.4 g (0,13 Mol) Aluminiumhydroxid versetzt, 4 h auf 80°C erwärmt und weitere 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff abfiltriert, nacheinander 2 mal mit je 200 ml Essigsäure und 200 ml Wasser gewaschen und bei 130°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 90 g (75 % der Theorie).

Verfahren zur Herstellung von Salzen der Dialkylphosphinsäuren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Salzen der Dialkylphosphinsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) Alkylphosphonige und/oder Hypophosphorige Säure und/oder deren Alkalisalze mit Olefinen in Gegenwart eines Radikalstarters zu Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Alkalisalzen umsetzt und
 - b) die nach a) erhaltenen Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Alkalisalze mit Metallverbindungen von Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na und/oder K zu den Dialkylphosphinsäuresalzen der Metalle umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Radikalstarter Azo-Verbindungen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Azo-Verbindungen um kationische und/oder nicht-kationische Azo-Verbindungen handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als kationische Azo-Verbindungen 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-kationische Azo-Verbindungen Azobis(isobutyronitril), 4,4'-Azobis(4-cyano-pentansäure) oder 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Radikalstarter peroxidische anorganische und/oder peroxidische organische Radikalstarter eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als peroxidische anorganische Radikalstarter Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxodisulfat und/oder Kaliumperoxodisulfat eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als peroxidische organische Radikalstarter Dibenzoylperoxid, Di-tert.-butylperoxid und/oder Peressigsäure eingesetzt werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Metallverbindungen um Metalloxide, -hydroxide, -oxidhydroxide, -sulfate, -acetate, -nitrate, -chloride und/oder alkoxide handelt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Metallverbindungen um Aluminiumhydroxid oder um Aluminiumsulfate handelt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) Alkalisalze der Hypophosphorigen Säure mit Olefinen in Gegenwart eines kationischen Radikalstarters zu den Alkalisalzen von Dialkylphosphinsäuren und
 - b) die nach a) erhaltenen Alkalisalze der Dialkylphosphinsäuren mit Aluminiumverbindungen zu den Dialkylphosphinsäuresalzen des Aluminiums umsetzt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach Schritt a) erhaltene Produktgemisch ohne weitere Reinigung mit den Metallverbindungen umsetzt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach Schritt a) erhaltene Produktgemisch aufarbeitet und danach nur die

nach Schritt a) erhaltenen Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Alkalisalze mit den Metallverbindungen umgesetzt.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Olefine lineare oder verzweigte α -Olefine eingesetzt werden.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Olefine solche mit innenständiger Doppelbindung, cyclische oder offenkettige Diene und/oder Polyene mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Olefine Ethylen, n-, i-Propylen, n-, i-Buten, n-, i-Penten, n-, i-Hexen, n-, i-Octen, 1-Decen, 1,3-Cyclooctadien, 1,3-Cyclopentadien, Dicyclopentadien und/oder 2,4,4-Trimethylpenten-Isomerengemisch eingesetzt werden.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine eine funktionelle Gruppen tragen.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Alkylphosphonigen Säure und/oder deren Alkalisalzen um Methylphosphonige Säure oder Ethylphosphonige Säure und/oder deren Alkalisalze handelt.
19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Schritt a) bei einer Temperatur von 40 bis 130 °C erfolgt.
20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Schritt a) bei einer Temperatur von 70 bis 110 °C erfolgt.
21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Schritt b) bei einer Temperatur von 20 bis 150 °C erfolgt.

22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Schritt b) bei einer Temperatur von 80 bis 120 °C erfolgt.
23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen im Schritt a) und im Schritt b) in essigsaurem Medium erfolgen.
24. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 23 hergestellten Dialkylphosphinsäuresalze der Metalle zur Herstellung von Flammenschutzmitteln.
25. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 23 hergestellten Dialkylphosphinsäuresalze der Metalle zur Herstellung von Flammenschutzmitteln für thermoplastische Polymere wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polystyrol oder Polyamid und für Duroplaste.
26. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 23 hergestellten Dialkylphosphinsäuresalze der Metalle als Additive in polymeren Formmassen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EU/07350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07F9/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 957 931 A (LYLE A. HAMILTON) 25 October 1960 see examples 10,21,60-67 ---	1-26
X	E.E. NIFANT'EV: "Acid catalysis in the hydrophosphorylation of olefins" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., vol. 50, no. 8/1, - August 1980 pages 1416-1423, XP002093427 NEW YORK US see the whole document --- -/--	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 1999

Date of mailing of the international search report

01/04/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ition Application No
PCT/B 3/07350

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	E.E. NIFANT'EV: "Hydrophosphorylation of cyclopentenes" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., vol. 61, no. 1/1, - January 1991 pages 83-92, XP002093428 NEW YORK US see the whole document ---	1-26
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 69, no. 16, 14 October 1968 Columbus, Ohio, US; abstract no. 067487, page 6310; column 2; XP002093429 see abstract & PETROV K.A.: "Dialkylphosphinic acids" KHIM. ORG. SOEDIN. FOSFORA, AKAD. NAUK SSSR, OTD. OBSHCH. TEKH. KHIM., 1967, pages 181-186, SU ---	1-26
X	FR 1 558 606 A (J.R. GEIGY S.A.) 28 February 1969 see the whole document ---	1-26
X	WILLIAM C. DRINKARD: "Some salts of symmetric phosphinic acids" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 74, no. 21, - 5 November 1952 pages 5520-5521, XP002093391 DC US see the whole document -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EU/07350

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2957931	A	25-10-1960	NONE
FR 1558606	A	28-02-1969	AT 281428 B 25-05-1970
			AT 281866 B 10-06-1970
			BE 710033 A 29-07-1968
			CH 494714 A 15-08-1970
			DE 1668173 A 29-07-1971
			DE 1668174 A 22-07-1971
			FR 1555941 A 31-01-1969
			GB 1186991 A 08-04-1970
			GB 1162465 A 27-08-1969
			GB 1204285 A 03-09-1970
			NL 6801285 A 31-07-1968
			US 3488368 A 06-01-1970
			US 3534127 A 13-10-1970
			US 3563948 A 16-02-1971
			US 3742096 A 26-06-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/07350

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07F9/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 957 931 A (LYLE A. HAMILTON) 25. Oktober 1960 siehe Beispiele 10,21,60-67 ---	1-26
X	E.E. NIFANT'EV: "Acid catalysis in the hydrophosphorylation of olefins" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., Bd. 50, Nr. 8/1, - August 1980 Seiten 1416-1423, XP002093427 NEW YORK US siehe das ganze Dokument --- -/--	1-26

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/04/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	E.E. NIFANT'EV: "Hydrophosphorylation of cyclopentenes" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., Bd. 61, Nr. 1/1, - Januar 1991 Seiten 83-92, XP002093428 NEW YORK US siehe das ganze Dokument ----	1-26
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 69, no. 16, 14. Oktober 1968 Columbus, Ohio, US; abstract no. 067487, Seite 6310; Spalte 2; XP002093429 siehe Zusammenfassung & PETROV K.A.: "Dialkylphosphinic acids" KHIM. ORG. SOEDIN. FOSFORA, AKAD. NAUK SSSR, OTD. OBSHCH. TEKH. KHIM., 1967, Seiten 181-186, SU ----	1-26
X	FR 1 558 606 A (J.R. GEIGY S.A.) 28. Februar 1969 siehe das ganze Dokument ----	1-26
X	WILLIAM C. DRINKARD: "Some salts of symmetric phosphinic acids" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., Bd. 74, Nr. 21, - 5. November 1952 Seiten 5520-5521, XP002093391 DC US siehe das ganze Dokument -----	1-26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der Patentfamilie gehören

Int. .ionales Aktenzeichen

PCT/EP 07350

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2957931	A	25-10-1960	KEINE		
FR 1558606	A	28-02-1969	AT	281428 B	25-05-1970
			AT	281866 B	10-06-1970
			BE	710033 A	29-07-1968
			CH	494714 A	15-08-1970
			DE	1668173 A	29-07-1971
			DE	1668174 A	22-07-1971
			FR	1555941 A	31-01-1969
			GB	1186991 A	08-04-1970
			GB	1162465 A	27-08-1969
			GB	1204285 A	03-09-1970
			NL	6801285 A	31-07-1968
			US	3488368 A	06-01-1970
			US	3534127 A	13-10-1970
			US	3563948 A	16-02-1971
			US	3742096 A	26-06-1973